

TANSUANYANYAN YOUQISHENGCHENG
MONIFANGFA

碳酸盐岩 油气生成模拟方法

高 岗 黄志龙 柳广第 刚文哲 著



石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

碳酸盐岩油气生成模拟方法

高 岗 黄志龙 柳广弟 刚文哲 著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书论述了含Ⅰ型有机质、富硫有机质和Ⅱ₂型有机质的碳酸盐岩加水热模拟条件下固体有机质和油气的演化特征,提出了不同沉积环境下碳酸盐岩生烃机理与成烃模式,分析了碳酸盐岩不同组成部分的油气生成与运移特征,对碳酸盐岩烃源岩油气生成量进行了计算。

本书可供从事油气勘探的地质工作者及相关大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳酸盐岩油气生成模拟方法/高岗等著.

北京:石油工业出版社,2000.8

ISBN 7-5021-3078-0

Ⅰ. 碳…

Ⅱ. 高…

Ⅲ. 碳酸盐岩油气田-矿床成因论

Ⅳ. P618.130.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 68256 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京施奈德自动化录入排版中心排版

北京密云华都印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 10.5 印张 255 千字 印 1—1000

2000 年 8 月北京第 1 版 2000 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3078-0/TE·2359

定价:19.00 元

序

油气的生成是石油地质学中的基础理论问题之一。60年代以来,人们开始着手进行油气的生成模拟实验研究,直到70年代末,几乎都是在不加水条件下进行的热模拟实验,如热重分析、密闭玻璃管热模拟等。1978年,M. D. Lewan开始采用密闭容器加水热解的方法进行油气生成的模拟研究,取得了较干法热模拟更接近自然界产物特征的具有说服力的模拟结果,从此,加水热模拟广泛地应用于油气生成的模拟研究中,同时也应用于排烃的热模拟研究中。我国在80年代末以前,基本采用的都是干法热模拟,80年代末,部分研究者开始采用加水方法进行烃源岩的油气生成热模拟研究,并将热模拟结果应用于油气勘探中,取得了一定的成果。

泥质岩的加水热模拟实验已做了大量工作,并已有专著问世,但对于碳酸盐岩的加水热模拟成果目前还较少见到专门著作。碳酸盐岩作为一种重要的烃源岩日益受到人们的广泛关注。世界上许多国家的油气来源于碳酸盐岩烃源岩,如美国南佛罗里达盆地白垩系、得克萨斯州中南部白垩系、加拿大西部阿尔伯达盆地中泥盆统、哥伦比亚中马格达莱纳盆地上白垩统、澳大利亚奥菲瑟盆地东部寒武系和波斯湾盆地中下白垩统的碳酸盐岩等都有大量碳酸盐岩烃源岩的分布,而这些盆地几乎都是全球重要的含油气区。我国有近 $300 \times 10^4 \text{km}^2$ 的碳酸盐岩分布区,在四川盆地和塔里木盆地已经发现了来源于碳酸盐岩的油气。但我国目前发现的源于碳酸盐岩的石油只占全国探明石油储量的1.5%,天然气也只占50%弱,油气探明储量与碳酸盐岩分布面积极不相称,故加强研究我国碳酸盐岩油气生成、生烃潜力、油气生成模式等对油气勘探具有重要的实际意义。我国的碳酸盐岩有机质成熟度一般较高,大多达到了高过成熟的演化阶段,很难单靠自然演化剖面的方法进行研究,因而采用室内加水热模拟的方法来研究较为理想。

本书作者长期以来一直致力于碳酸盐岩地质与地球化学的研究工作。近年来,在碳酸盐岩烃源岩加水热模拟研究方面进行了大量的科学实践,对于碳酸盐岩的油气生成和演化特征获得了深刻的理解和认识,并已经出版了多部有关专著。本书是作者近几年来从事碳酸盐岩烃源岩研究的最新成果和系统总结,该书的出版可喜可贺。可以认为,该书的出版对于碳酸盐岩油气生成领域的理论和研究方法等都具有重要的现实意义,并能为加速我国碳酸盐岩油气勘探助一臂之力。值得指出的是,本书的作者主要是一批年华正盛的年轻人,他们在郝石生教授的指导下取得了重要的研究成果,说明我国年轻一代油气研究者正在茁壮成长,期望今后能读到他们更多更好的专著。

戴金星
中国科学院院士
1999年5月

前言

在早期,人们主要用自然演化剖面来研究油气的形成和演化特征,它采用的是实际的地质样品,所分析的有机地球化学数据基本代表了实际的地质情况。又由于固体有机质和中高分子量(C_{14})的烃类在分离过程中不易损失,所以更适合于干酪根和中高分子量烃类的研究。但岩石中的气态烃和轻烃(C_{14})在抽提和分离过程中很容易丢失,所以该法不利于低分子量烃类的研究。就适用范围来说,自然演化剖面法适合于持续沉降的纵向上生油岩沉积相变化不大或相对稳定的地区,这样才能保证原始有机质性质基本一致,在剖面上也才能较真实地反映某类有机质随埋深或温度增加的变化情况。自然演化剖面法研究的是生油岩中的残余有机质,所以它主要研究的是生油岩残余有机质的演化特征,而不是整个原始有机质演化的全貌。于是,人们就把研究煤化作用的实验模拟应用到油气生成的研究过程中来,为研究有机质演化和油气生成提供了另一种有效的方法。到目前为止,人们已在生油岩和有机质(干酪根、藻类、水生动物、油、沥青、沥青质、现代孢粉等)热演化方面进行了大量的热模拟实验研究。研究内容包括不同条件下油气生成过程的模拟、干酪根热演化特征、气态产物组成及演化特征、液态产物组成及演化特征、油气产率与成熟度的关系、干酪根及生油岩的生烃潜力、矿物对有机质演化的催化作用及对可溶有机质的吸附性、生标物的演化特征和不同类型干酪根的油气形成模式等,涉及了油气生成的各个方面。到目前已经有多种热模拟实验方法,概括起来主要有体积流热解法、热解气相色谱—质谱法和密闭容器热解法,密闭容器热解法又可根据加水与否分为干法热解和加水热解两种,目前人们倾向于加水热模拟法。

目前国内外研究者已经做了大量烃源岩加水热模拟的工作,也发表了一系列的论文,从已经发表的成果来看,还主要是针对泥质岩的,有关碳酸盐岩烃源岩的热模拟主要是中国的石油地质工作者做了一些工作,但主要是以论文的形式发表于期刊、杂志上,系统的以专著形式出版交流的还很少见。笔者通过对近些年来碳酸盐岩烃源岩热模拟研究工作的总结,决定以专著形式将部分碳酸盐岩烃源岩的系统加水热模拟成果发表,以与广大的石油地质工作者共同探讨有关碳酸盐岩油气生成的问题。

碳酸盐岩作为储层早已为人们所认识,然而,对它能否作为生油岩人们却进行了长期的争论。80年代以后,通过大量的碳酸盐岩生油岩与油气源对比实例的研究,人们才开始认识到了不但泥质岩能够生成油气,碳酸盐岩在一定条件下也能生成油气。中国的四川盆地和塔里木盆地已经发现了一些来源于碳酸盐岩的油气就是明证,国外如波斯湾(Persian Gulf)盆地下第三系—中下白垩统的碳酸盐岩、加拿大西部阿尔伯达(Alberta)盆地中泥盆统等都是重要的烃源岩,在这些盆地中都生产一定量或者是大量的油气。在未来的油气勘探中,碳酸盐岩的油气勘探将会成为中国后备油气勘探的主要领域,因此通过热模拟工作来研究碳酸盐岩油气生成方面的问题具有一定的现实意义。

概括起来,本书内容主要包括五部分:第一部分为第一章,主要论述了油气生成模拟的原理、方法和能够解决的石油地质问题;第二部分包括第二章、第三章和第四章,分别论述了含I型有机质、富硫有机质和II₂型有机质的碳酸盐岩加水热模拟条件下固体有机质和油气的演化特征;第三部分包括第五章,主要从加水热模拟实验、热解动力学特征、自然演化剖面等角度对比了碳酸盐岩与泥质岩的油气生成特征,提出了不同沉积环境下碳酸盐岩的油气生成特征不同;第四部分包括第六章,主要根据井剖面中碳酸盐岩的不同组成部分缝合线、基质和纹泥

层的有机碳、热解(Rock—Eval)及酸溶物等分析了它们各自的油气生成与运移特征;第五部分包括第七章,主要根据加水热模拟的油气产率、热解动力学参数与地质参数相结合,提出了碳酸盐岩烃源岩油气生成量计算的数学模型,并选择了1口井进行了计算。

在本书的撰写过程中,郝石生教授给予了全面、悉心的指导,并提出了许多宝贵的修改意见。石油大学王飞宇教授、朱雷实验师、江汉石油研究院蒲秀刚工程师、海洋测井公司王晖工程师等也参加了部分研究工作。此外,本书能得以顺利出版,还得到了石油大学化学学部秦匡宗教授、郭少辉教授、李述元教授、中国石油天然气集团公司石油勘探开发科学研究院黄第藩教授、程克明教授、张水昌教授、王兆云高工、赵孟军高工、宋健高工、陈洪启高工。以及北京化工情报所方征群高工等的大力支持与帮助。在此谨向以上及其他在本书撰写与出版过程中给予过支持和帮助的同仁们表示最衷心的感谢。

长期的油气勘探实践表明碳酸盐岩油气勘探难度比较大,但碳酸盐岩中蕴藏着的丰富的油气资源却无时无刻不吸引着石油地质工作者去努力探索。一份耕耘就会有一份收获。相信经过石油地质工作者的不懈努力,一定会在中国近 $300 \times 10^4 \text{km}^2$ 的碳酸盐岩分布区有所突破,并取得可喜的成绩。

作者

2000年5月于北京

目 录

第一章 油气生成模拟方法简述	(1)
第一节 油气生成模拟原理.....	(2)
第二节 油气生成模拟方法.....	(7)
第三节 热模拟方法可解决的石油地质问题	(13)
第二章 奥陶系藻干酪根碳酸盐岩加水热模拟实验研究	(16)
第一节 热模拟实验方法与流程	(16)
第二节 热模拟样品的选择与制备	(18)
第三节 热模拟实验条件对实验结果的影响	(20)
第四节 热模拟气态产物特征	(26)
第五节 热模拟液态产物演化特征	(31)
第六节 热模拟固体产物的演化特征	(42)
第三章 含富硫干酪根碳酸盐岩加水热模拟实验研究	(47)
第一节 样品的有机地球化学特征与模拟条件	(47)
第二节 模拟总产物产率特征	(47)
第三节 模拟气体产物组成特征	(49)
第四节 热模拟液态产物特征	(52)
第五节 固体产物演化特征	(57)
第四章 含 II_2 型干酪根碳酸盐岩加水热模拟实验研究	(65)
第一节 样品的有机地球化学特征与模拟条件	(65)
第二节 热模拟气态产物特征	(66)
第三节 热模拟液态产物特征	(70)
第四节 热模拟固体产物干酪根演化特征	(72)
第五章 碳酸盐岩与泥质生油岩生烃特征对比	(76)
第一节 碳酸盐岩和泥质岩加水热解下生烃特征对比	(76)
第二节 泥质岩和碳酸盐岩热解生烃动力学特征对比	(89)
第三节 自然演化剖面碳酸盐岩和泥质岩生烃特征对比	(94)
第四节 碳酸盐生油岩成烃机理与成烃演化模式.....	(102)
第六章 自然剖面碳酸盐岩有机质分布与排烃特征分析	(104)
第一节 分析样品的选择与制备.....	(104)
第二节 样品的分析流程.....	(106)
第三节 缝合线有机质丰度的校正.....	(107)
第四节 碳酸盐岩各组成部分有机质丰度及其与酸溶物含量关系.....	(111)
第五节 碳酸盐岩生排烃特征探讨.....	(118)
第六节 碳酸盐岩剖面压溶地层厚度恢复探讨.....	(121)
第七章 碳酸盐岩油气生成史的模拟研究	(125)
第一节 碳酸盐岩的压实与压溶作用.....	(125)

第二节	碳酸盐生油岩埋藏史恢复·····	(130)
第三节	碳酸盐生油岩热史模型的建立·····	(133)
第四节	碳酸盐生油岩生烃模拟步骤与基础·····	(136)
第五节	碳酸盐生油岩生烃定量模型的建立·····	(142)
第六节	碳酸盐生油岩生烃模拟计算·····	(152)
参考文献	·····	(155)

第一章 油气生成模拟方法简述

自然科学中有关油气的成因问题,人们进行了长期的争论。归结起来,基本可以概括为无机成因和有机成因两大派别。无论是无机成因学派,还是有机成因学派都提出了各自的理由和实例。无机学派认为,油气是由无机物在高温条件下经过复杂的化学反应而形成的。有机学派则认为,油气是由存在于沉积岩或沉积物中的有机质在地质历史过程中经过复杂的有机化学反应与生物化学反应生成的。如 Rogers(1860)提出美国宾西法尼亚系的油气由具一定煤阶的含煤地层生成的;Sicken Berger(1891)指出,在沉积物埋藏较浅时,细菌促进有机分子转变成石油;Potonie(1910)认为腐泥煤在地下深处经过高温与高压作用或二者共同作用可以生成石油和天然气;Anderson 和 Pack(1915)推断美国加利福尼亚原油是由硅藻形成的。事实上,早在 19 世纪末,地质学家就已经确立了石油起源于富含有机质的沉积物并运移到砂岩中的观点。在 20 世纪 30 年代以前,无机学派和有机学派都提不出有相当说服力的证据来证明自己的观点。

1934 年,德国化学家 Treibs A. 从原油、油页岩和煤中分离并鉴定出了只有有机生物体中才有的生物标记化合物——卞啉,才直接证明了石油是由生物起源的。之后,人们普遍信服地接受了石油有机成因的观点。但直到 1952 年,Smith P. V. Jr. 首次从海底沉积物中分离出烃类物质后,才真正揭开了生油研究的序幕。由于这些类似烃类的物质是在沉积物埋藏较浅时生成的,所以,50—60 年代初,基本以早期生油理论占优势,即石油是在有机质埋藏不太深时,经细菌生物化学作用改造而成的。但通过后来的研究发现,这些存在于浅部的类似石油的物质与石油还是有一定差别的,如密度、组成、粘度、生标物等都有很大不同。

20 世纪 60 年代,通过对埋藏较深的沉积岩中可溶有机质的研究,人们发现,埋藏较深的沉积岩中的可溶有机质与石油更为接近,并且这些可溶有机质的成因与岩石中难溶解的固体有机质关系密切。于是,诞生了干酪根热降解成油说,即石油是由分散在沉积岩中的由有机组分聚合而成的干酪根在地下深处经历高温作用而生成的(Hunt, 1962; Abelson, 1963, 1967; McIver, 1967 等);同时也有另一种观点即脂肪酸热解成油说,认为石油是由脂肪酸在地下深处经历高温热解而生成的,直到 70 年代初这一观点仍然存在。

目前来看,干酪根的热降解成油说已为石油地质学家所公认,液态石油是沉积岩中的有机质在温度、压力、催化剂和微生物等的作用下所形成的,同时还发展了低熟油成因研究;天然气以有机成因为主,部分为无机成因。纵观油气生成理论的形成过程,基本是在泥质生油岩大量研究的基础上发展起来的,取得了丰硕的研究成果,这些成果已经在油气的勘探实践中发挥了巨大的指导作用。碳酸盐岩作为储层早已为人们所认识,然而,它能否作为生油岩人们却进行了长期的争论。80 年代以后,通过大量的碳酸盐生油岩与油气源对比实例的研究,人们才开始认识到了不但泥质岩能够生成油气,碳酸盐岩在一定条件下也能生成油气,中国的四川盆地和塔里木盆地已经发现了一些来源于碳酸盐岩的油气就是明证,国外如美国南佛罗里达盆地白垩系、得克萨斯中南部白垩系、加拿大西部中泥盆统、哥伦比亚中马格达莱纳盆地上白垩统、澳大利亚奥菲瑟盆地东部寒武系和波斯湾盆地中下白垩统的碳酸盐岩等都是重要的烃源岩,在这些盆地中都生产一定量或者是大量的油气。在未来的油气勘探中,碳酸盐岩的油气勘探

将会成为中国后备油气勘探的主要领域,相信通过石油地质专家和石油地质工作者的不懈努力,一定会在中国近 $300 \times 10^4 \text{km}^2$ 的碳酸盐岩分布区有所突破,并能取得可喜的成绩。无论是泥质岩,还是碳酸盐岩,其油气的生成都是在地下深处通过生油岩中的有机质生成后再运移到储层中聚集起来的。但生油岩中的有机质到底是如何生成油气的,有那些因素控制着油气的生成,在油气生成的控制因素中那些是主要的、那些是次要的,运移出的烃类和生油岩中残留的烃类有何不同,生油母质干酪根又是如何演化的,在演化过程中干酪根的各项参数之间有何关系,它们与油气的生成量又有什么关系等等都是人们关心的问题,为了了解这些问题,人们便通过模拟的方法来再现自然界的这一生油过程及其所伴随的各种现象。

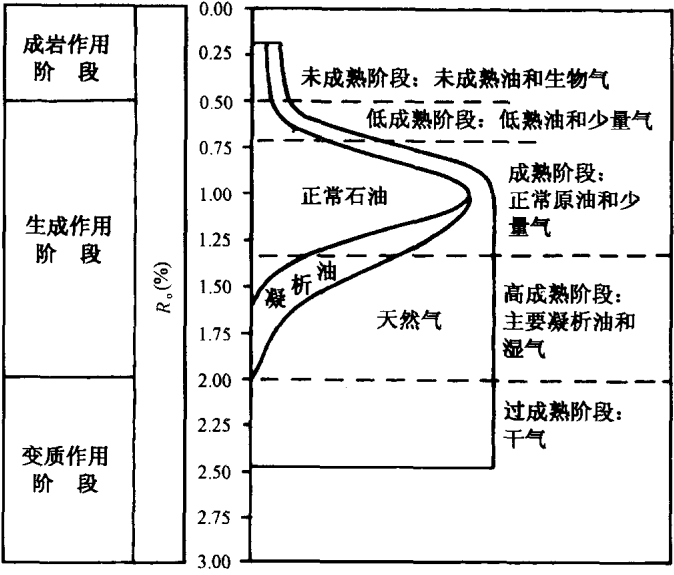
第一节 油气生成模拟原理

一、油气的形成模式

石油与天然气的形成模式是油气生成模拟的基础。虽然现在仍然存在着无机成因和有机成因的争论,但有机成因仍然占有绝对主导地位,现代的油气勘探基本还是以有机成因作为具体的指导。现代的油气形成理论基本就是有机成因理论,油气的形成过程或有机质的演化过程可分为 5 个主要演化阶段:未成熟阶段、低成熟阶段、成熟阶段、高成熟阶段和过成熟阶段,(图 1—1)。

1. 未成熟阶段

相当于有机成岩作用阶段,对应的干酪根镜质组反射率 R_o 小于 0.5%,相当于煤阶的泥



炭—褐煤阶段。该阶段沉积物埋藏浅,有机质经历的温度还很低,一般低于 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$,早期阶段沉积中有大量微生物存在,所以,该阶段的化学反应以生物化学作用为主。随着深度增加,微生物逐渐减少,温度的作用逐渐增强,由以生物化学作用为主渐渐转为以化学作用为主。有未熟油与生物气的生成,生成油气的相对量多少主要与生油岩中有机质的性质有关。该阶段形成的天然气主要为干气,组分以甲烷为主,少量乙烷和丙烷, C_4 烃较少,有一定的氮气和很少的二氧化碳及其它气体。

图 1—1 石油和天然气形成模式图

2. 低成熟阶段

该阶段深成作用早期阶段对应的镜质组反射率 R_o 在 $0.5\% \sim 0.7\%$,对应的煤阶为长焰煤—气煤阶段,温度大致在 $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 之间。该阶段主要生成少量石油和很少的天然气。生成的石油与未成熟阶段生成的石油合称为低熟油,它是指非干酪根晚期热降解生成的非常规油气,在组成和地球化学性质上与成熟原油有一定区别,主要是通过低温生物化学反应和低温化学反应所生成的。低熟油的基本

特征表现为饱和烃和胶质含量高,芳烃和沥青质含量低;常含有热稳定性低的生物标记化合物,如 $5\beta(\text{H})$ -粪甾烷、 $17\beta(\text{H})21\beta(\text{H})$ -藿烷、卟啉和长链烷基噻吩等, C_{29} 甾烷 $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R}) < 0.4$, C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha) < 0.4$, 目前低熟油的勘探受到了人们的普遍关注,在中国已经取得了一定勘探成果,通过石油地质界同仁们的努力,在低熟油的成因机理、成油模式、判别标准、成藏过程与分布规律等方面都有很好的成果问世,在一定程度上弥补了传统石油地质学的不足。

3. 成熟阶段

相当于有机深成作用早中期阶段,对应的镜质组反射率 R_o 大致在 $0.7\% \sim 1.3\%$ 之间,对应的煤阶为气煤—焦煤,经历的温度一般为 $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 。由于温度很高,干酪根大量降解生成油气,该阶段生成的油气占干酪根总生油气量的 $70\% \sim 80\%$ 以上。随成熟度增加,油气产率增加,一般在 $R_o = 1.0\%$ 时油产率达到最大值。之后由于液态石油的不断裂解,油的产率不断下降,天然气的产率则不断上升,气油比不断增加。为正常原油形成带,是液态石油的主要形成阶段。

4. 高成熟阶段

相当于有机深成作用阶段后期,对应的镜质组反射率 R_o 在 $1.3\% \sim 2.0\%$,相当于煤阶的焦煤—贫煤阶段,温度大致为 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 。液态石油继续裂解,生成凝析油和湿气,直到该阶段末期,液态石油几乎全部裂解。该阶段为凝析油的主要形成阶段。由于石油的裂解,天然气的产率不断升高。该阶段气油比高,天然气主要为湿气,也称为凝析油和湿气阶段。

5. 过成熟阶段

相当于有机变质作用阶段。对应的镜质组反射率 $R_o > 2.0\%$,对应的煤阶为无烟煤阶段,对应温度在 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 左右。液态石油几乎全部消失,天然气的生成主要是由于干酪根芳香核结构上连接的短烷基支链的热裂解作用。由于干酪根的生烃潜力已经非常低,该阶段形成的天然气有限,少部分天然气通过液态石油裂解而生。天然气主要由甲烷组成,重烃很少,主要为干气,所以也称为干气阶段。

二、油气形成过程的影响因素

从油气的形成过程来看,影响因素主要有微生物、温度、压力、时间、矿物成分、孔隙流体组成、有机质类型等。这些因素在不同的演化阶段的作用大小不同。这是因为,每一种因素要作用于有机质都必须有一定的条件。

1. 微生物的影响

微生物是一类形体小($0.2 \sim 2\mu\text{m}$)、身体构造简单的生物,主要存在于成岩作用阶段。该阶段有机质和沉积物埋藏浅,温度不高,适合于微生物的生存与繁殖。微生物一般分布广,生存环境的温度范围可在 $-10^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 之间变化,环境压力最高可达 100MPa ,环境的 Ph 值可在 $1 \sim 11$ 之间变化,以 $6.5 \sim 8$ 为主。由于微生物具有非常强的适应性,所以,地质体中的微生物数量大、繁殖快、种类多。微生物在地质体中的分布具有随深度变深数量减少的规律,主要分布于上部几十米范围,下限不清楚。微生物通过生物化学作用改造其周围的沉积有机质,一方面将沉积有机质分解为它们可吸收的简单分子,另一方面也释放出—部分气态组分如甲烷、二氧化碳、氢气和硫化氢等,其中的甲烷构成了生物气的主要组分,未被改造的沉积有机质将进一步演化形成干酪根。另外,一些细菌还可直接改造沉积物中的有机质,使得有机质去氧富氢,从而转变为有利于生烃的组分,即总体上改变了母质类型。

2. 温度的影响

在油气形成的各种影响因素中,温度是最主要的影响因素。在成岩作用早期,微生物的生物化学作用占主导地位,但随着埋藏深度的增加,温度逐渐升高,微生物的作用逐渐减小,乃至消失。到了深成作用和变质作用阶段,温度更高。一定的温度是干酪根热降解成油的最基本条件。干酪根降解生油是一复杂的化学反应,这些复杂的反应主要是 C—C 键、C—N 键、

C—O 键、N—N 键等的断裂作用,通过不同化学键的断裂,干酪根聚合体上连接的烷基链才能得以脱离干酪根,参加到油气当中去。此外,化学键两端连接的烷基链长度不同,链断裂所需的能量也不同。一般干酪根芳香核上连接的烷基链越长,其断裂所需要的能量就越低;反之,烷基链越短,其断裂所需的能量就越高。在温度较低时,由干酪根上断裂下来形成的烃类碳链较长,为液态石油的组成部分。在温度较高时,由干酪根上断裂下来的烷基链较短,形成的烃类分子往往较小,为轻质油和天然气的主要组分。表 1—1 为干酪根和油气当中可能存在的化学键类型。可见,不同的化学键的键能有较大的不同。键能越大,要求温度越高。

O—O 键、N—N 键、S—S 键、S—C 键、N—C 键的键能一般相对较低,较低的温度就可以满足它们断裂所需的能量,所以,这些化学键一般在相对较低的温度下就可以断裂形成较多的非烃—胶质和沥青质。而 C—C 键、C—O 键、C—H 键等的化学键能高,需在较高的温度下才可以断裂,主要形成石油和天然气及少量非烃组分。在干酪根随温度升高断裂形成油气的同时,早期已经形成的烃类也可进一步由于温度的升高而裂解。一般烃链越长,断裂所需能量越低,相应所需温度也可以较低;链越短,断裂所需能量越高,相应所需温度也较高。所以长链烃在温度较低时才具有较高的稳定性,随温度升高,其稳定性越来越差,到一定温度即发生断裂。这也是液态石油仅存在于温度较低的范围,而凝析油和湿气可存在于较高的温度,干气能够在更高的温度下存在的原因。温度不但能够改变油气的组成,同时,温度的升高对于干酪根降解生成油气的化学反应速度也有明显影响。

表 1—1 干酪根结构中可能存在的几种化学键键能(KJ / mol)数据表

化学键	O—O	N—N	S—S	S—C	N—C	S—H
键能	138	159	213	259	293	339
化学键	C—C	C—O	N—H	C—H	H—H	H—O
键能	347	351	389	414	435	460

在地质历史过程中,干酪根降解生成油气的过程实际上是一漫长的过程,在这一过程中,若地温升高,则必然提高干酪根热降解生油气的速度。一般温度升高 10℃,反应速度提高 2~4 倍,这只是一近似数值。事实上,在不同阶段,温度升高,干酪根降解生油的化学反应速度是不同的。由于不同碳数烃类在不同的温度段才具有一定的稳定性,所以未熟油气、低熟油气、正常原油、凝析油与湿气和干气在实际的含油气盆地中是存在于不同深度段的,成烃门限也严格地取决于地温梯度。往往地温梯度低,成烃门限深度大;地温梯度高,成烃门限深度小。

3. 时间的影响

早在 1913 年 Bergius 和 White 就认识到了时间对于煤化作用过程起着至关重要的作用。1931 年 Briggs 进一步强调了时间对于煤化作用的重要性,他认为只有自然界长时间的煤化作用才能形成优质煤,而实验室短时间高温度的煤化作用只能形成劣质煤。油气同样是在漫长的地质历史中形成的,短则需要几百万年,长则可达上亿年,甚至几亿年的时间。事实上,有机质的生烃过程是一复杂的化学反应过程,而任何化学反应都需要一定的时间。在有机质生烃

过程中,温度起着第一位的作用,但时间也不可忽略。很难想象油气是在瞬时高温条件下生成的。任何沉积盆地有机质的埋藏都是一缓慢过程,温度也是逐渐升高的,而这无疑就需要一定的时间。化学反应动力学很好的表达了时间和温度对于化学反应的影响。在一定温度下,延长有助于反应的充分进行,有相应的数学公式表示这种关系。对于有机质来说,如果温度不同,则热降解反应的速度就会不同,而有机质或干酪根达到相同演化阶段所需时间也就不同。另外还应指出,在地质历史过程中,干酪根或有机质所处的环境必须达到一定的温度,延长对于油气的生成才是有效的。如果温度太低,即使经历再长的时间也是毫无意义的,这就涉及到成烃门限温度,即要想使延长对于油气的形成有效,环境温度必须首先要至少达到成烃门限温度。由上面可以看出,延长是否对油气的生成有利是有一定条件的。Canon(1974)曾研究了世界上 11 个沉积盆地石油形成时间与成烃门限温度的关系。他给出的关系式为:

$$\log(t) = 3014/T - 6.498$$

根据此关系式,结合生油岩沉积时间,可大致估算生油岩生油门限温度。此关系式近似地反应了生油岩成烃过程中时间和温度的关系。根据上面的关系式可知,沉积盆地的地温梯度越低,生油岩达到成烃门限所需时间越长;沉积盆地的地温梯度越高,则生油岩达到成烃门限所需时间就越短。早在 1969 年,Bajor 就做了不同温度和时间下的热解沥青产率实验(图 1—2)。可见,在一定温度下,随着时间的延长,产物产率不断增加;在模拟时间相同时,温度越高,产率越大。热解沥青产率达到相同的值在不同温度下需要的时间不同,如要达到 9.0mg/gTOC 左右的热解沥青产率,在温度 220℃ 时,不到 1 天就可达到;200℃ 时,则需要 9~10 天;180℃ 时,需要的时间更长,至少得 30 天时间。可见,产物产率与温度和时间有着极为密切的关系。

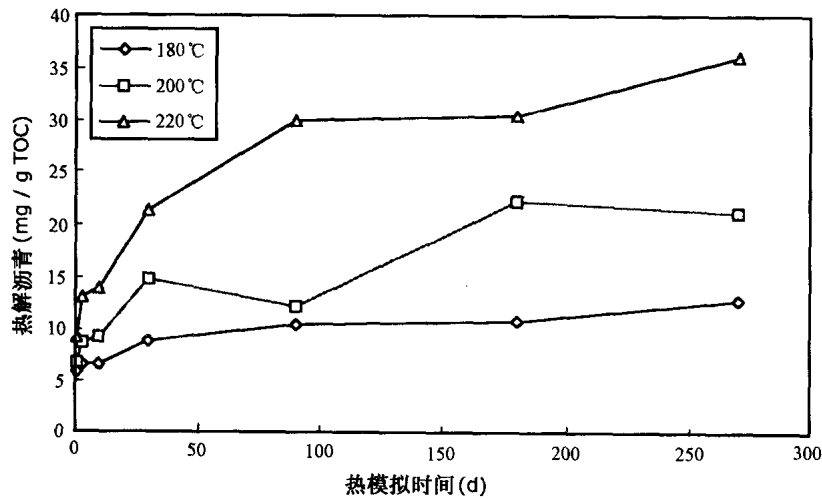


图 1—2 热模拟中沥青产率与温度和时间关系图
(据 Bajor 数据绘制,1969)

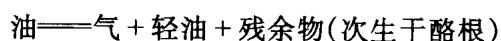
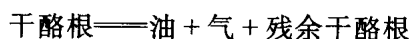
4. 催化剂的影响

催化剂是指在化学反应中能改变化学反应速度,而反应前后其基本性质和成分没有发生变化的物质。生油岩中的生油气母质与各种矿物质紧密接触,同时生油气母质之间或生油气母质与矿物质之间有孔隙水的存在。矿物质与孔隙水中均有各种金属离子如 Al^{3+} 离子、 Fe^{2+}

离子、 Ca^{2+} 离子和 Mg^{2+} 离子等,这些金属离子可能成为活化中心,在油气的形成过程中能起到催化作用。暗色泥质岩是一类重要的生油岩,粘土矿物是其中的重要组成矿物。根据现有的研究,粘土矿物是非常好的催化剂,在反应中能够加速油气的生成,起催化作用的主要是其中含有 Al^{3+} 离子、 Fe^{2+} 离子等金属离子。碳酸盐的催化作用效率较低,不如粘土矿物,由此造成了碳酸盐岩与泥质岩相比的生烃滞后效应,从而使相同条件下的粘土生油岩的成烃门限深度深于碳酸盐生油岩。上面的结论在很大程度上带有推测性,因为已经进行过的许多研究矿物催化作用的模拟实验都是在无水、压力较低和温度较高的实验室条件下进行的,其实验结果能否代表地下生油岩的实际还有待于进一步研究。事实上,地下烃源岩是处于含水体系中的,而在有水的情况下,催化剂有可能发生中毒现象,从而起不到催化效果,或者催化效果将大打折扣。

5. 压力的影响

地下生油岩中的生油气母质随着上覆沉积的不断加厚,其所处的深度也不断增加,而深度的增加就意味着其承受的地层压力不断增大。所以有机质在演化过程中,不管其它条件如何变化,它都不可避免地要受到压力作用的影响。不仅是生油岩中的有机质,就是已经形成的油气藏中的油气也都要受到地层压力的作用。早在 1919 年,McCoy 就提到了压力有助于有机质转化为液态石油。但按照现代油气生成理论,油气是由有机大分子热解而形成的,生成的油气必然要从有机质网络层中运移出来,经过裂隙再运移到输导层或储层中。油气从有机质网络层运移出主要是由内部压力作用引起的,如果其外部有相对较高的流体压力或地层压力,这种过程就应该受到抑制。从这个意义上来说,压力对于油气的生成是起抑制作用的。按照化学反应规律(里·查德定律):在恒温条件下,压力增加,化学反应将向体积减小的方向移动;压力减小,反应向体积增加的方向移动。而地下有机质(干酪根)成烃及高分子烃与非烃(液态石油)裂解为更低分子烃的过程,都是反应体系体积增加的过程:



可见,从上述的化学反应理论上分析,压力也同样可能阻止上述反应和过程的顺利进行。从而较高的压力对液态油的保存有利,而不利于气态烃的生成。那么,对于油藏来说,如果油藏内部有较高的油藏压力,则当油藏进一步埋深时,可以使得液态石油不至于很快裂解,而高压对于油藏的保存十分有利。但上述的化学反应规律主要适用于处于动平衡状态的反应,地下有机质的生烃及液态石油的裂解反应都是不可逆的反应,这样上述规律的应用就有一定的局限性。事实上,压力对生烃的影响可能比较小。美国洛山矶盆地和文吐拉盆地的成烃门限深度分别是 2400m 和 3600m 左右,其对应的静水压力分别为 $235.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 和 $352.8 \times 10^5 \text{Pa}$,即使排除掉超压的影响,其地层压力也不可能是一样的,但其成烃门限对应的温度都在 115°C 左右。可见,在其成烃过程中温度起着决定性的作用,而并非压力。所以,压力对于油气形成过程的影响有限,在各种油气生成的影响因素中,压力的影响可能是不明显和最低的。但也有人在研究有机质在应力作用下的油气形成过程,认为压力或应力作用有利于油气的生成。

6. 水的影响

一般情况下,地下生油岩的孔隙空间是充满水的,水中有油气组成当中的重要元素——氢。在油气生成过程中,这些水中的部分氢很可能参与反应。同时水中含有的各种金属元素离子和水的 pH 值对于油气的生成也会有一定影响。水不仅能够影响油气的生成,对油气的初次运移也有重要影响。在生油岩压实过程中,孔隙的减少导致孔隙水的排出,在此过程中若有油气的生成,则油气就会随水一同排出生油岩,进而以水作为载体,再通过输导层运移到储

层中。在油气生成的模拟实验中,加水与否对于生成的油气组成特征的影响非常明显,如加水对于液态烃的生成十分有利,而不利于气态烃的形成。加水与否对于生油高峰也有较大影响,前者对应的温度较低,与地下温度更接近,而后者对应的温度则较高。可见水对于地下油气的形成过程具有重要影响。

三、油气生成模拟的原理

任何化学反应的发生都有一定条件,也就是说化学反应是可以控制的。地下生油岩中有机质的油气生成过程及液态石油的裂解都是复杂的化学反应,在成岩作用阶段还有生物化学反应。既然油气的演化过程是一个反应过程,那么,只要满足这种反应发生的条件,就可以人为地控制这种反应的进行。但由于地下生油岩并不是单一的受一个或几个因素的影响,而是要受到多种因素的综合影响,所以,要想完全地模拟地下的烃源岩油气生成过程也决非易事,而只能是根据研究目的和要求考虑主要影响因素进行生烃模拟。所以,从上述油气形成过程影响因素的分析可知,各种影响因素在不同阶段所起的作用是不同的,这就要求必须根据具体的要求和研究目的来设计实验方法和实验流程。

在未成熟阶段,生物气是在埋藏较浅、温度较低、压力较小及有微生物作用下产生的,这一阶段起主要作用的是微生物,发生的主要化学反应是生物化学反应。所以生物气的模拟首先应该有微生物的参与,后再加以较低的、适当的温度即可,温度不能太高,一般不能高于 50~60℃。必要时也可加压进行。

从低成熟阶段开始,温度的作用越来越明显,它将起主导作用。矿物质和压力的作用也对生油气过程产生影响,这几种因素都可以人为控制。矿物质可以根据需要加入要求的成分。压力可以通过人为外加压来控制,这种控压方式可以按照需要加以或大或小的压力;另一种加压方式就是封闭反应体系的内压力,这种压力主要与温度和产物有关,产物越多,温度越高,产生的压力就越大,但不能人为任意控制,其大小由体系内部产物、反应物和温度共同决定。此外的一个重要因素就是时间的作用。在地质历史过程中,生油岩经历的时间一般都是几百万年至上亿年的时间,而人工模拟的时间一般都是有限的。要想使得这两个时间达到一致显然是不可能的。但从化学反应动力学的知识可知,时间和温度是可以相互补偿的,即提高温度和延长时间可以使反应达到同样的效果。这样在实验室达不到的几百万年至上亿年的时间可以通过提高温度的方法加以实现。地下生油岩所处环境的温度一般都在 200℃ 以下,主要在 150℃ 以下,而在实验室条件下,如果温度小于 200℃,则很难有大量油气的生成,所以一般成熟油气的生成模拟温度都在 200℃ 以上。随方法不同,采用的温度可以达到 600℃ 以上。

地下生油岩所处的体系可能处于封闭体系,也可能处于开放或半开放体系,这样实验装置也应根据具体研究对象和方向加以改变。模拟所用材质对实验结果可能也有影响,因为不同材质在油气生成过程中起着不同的催化作用,已经有人探讨过这方面的问题,但在真正的模拟过程中又很少考虑材质的影响。

第二节 油气生成模拟方法

对生油岩油气生成、演化特征的研究已进行了大量卓有成效的工作,并已取得了许多规律性的认识。80 年代中期以前主要是针对泥质生油岩和煤进行了大量研究。之后又对碳酸盐生油岩生烃特征进行了许多工作,取得了部分研究成果。就不同生油岩生烃特征的研究方法

来看,基本可以概括为自然演化剖面法和热模拟实验法,如果将上述两种方法的结果与沉积盆地生油岩的埋藏史、热史和成熟史结合起来,则还有油气生成的盆地模拟方法(图 1—3)。

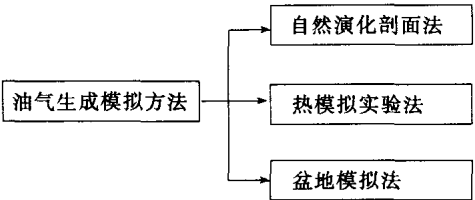


图 1—3 油气生成模拟方法的分类图

一、自然演化剖面法

这种方法可以说是最早的油气生成的研究方法,现代油气的有机成因理论基本是依据这种方法而建立的。这种方法主要是通过在地层垂向剖面上连续间隔一定距离采集生油岩样品,然后提取不同深度生油岩的各种有机地球化学指标,并研究这些指标与埋藏深度和地温、埋藏时间等的关系,以确定油气的生成和演化过程。著名的 Tissot 的油气生成和演化模式即主要是通过这种方法结合模拟实验建立的。此方法已成为含油气盆地油气演化过程的经典研究方法。我国具有一定勘探程度的盆地都进行过这种方法的应用与研究。图 1—4 为中国东北某断陷盆地有机质热演化剖面图。可见,各参数随深度变化有较明显的规律,较清楚地显示了有机质演化的全过程。有机质反射率随深度增加而有规律地增加,沥青转化率、 $S_1/(S_1 + S_2)$ 和 S_1/TOC 均随深度增加先增后降,各参数的变化均有鼓包出现,鼓包即对应于大量生油阶段。从镜质组反射率与深度的关系来看,该区应该存在地层剥蚀,推测的剥蚀厚度当在 500m 左右,所以,生油门限较浅,大致在 500m 左右,生油高峰在 2100m 左右,2900m 以后进入高成熟阶段。

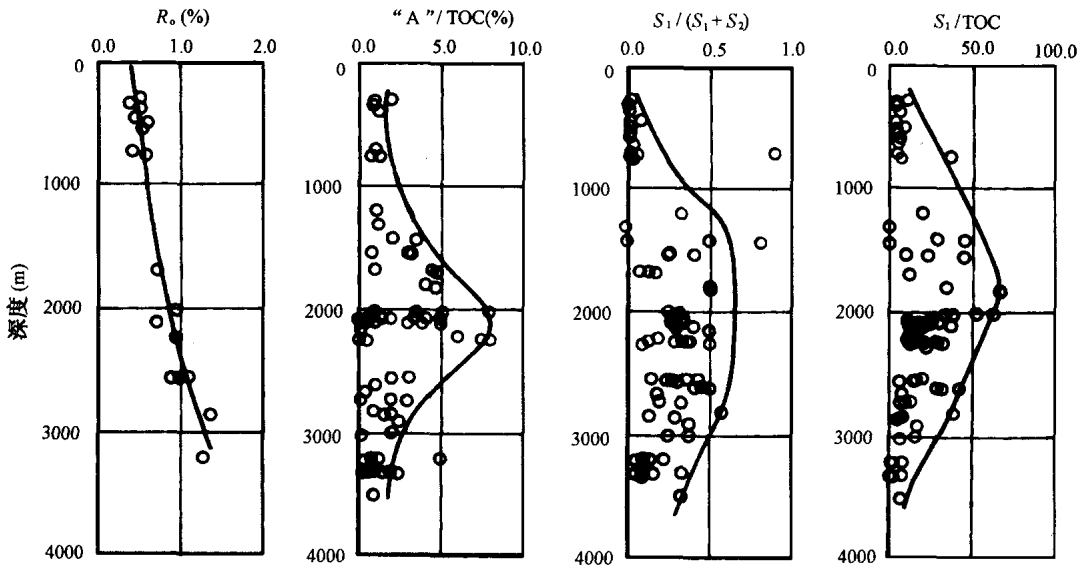


图 1—4 东北某断陷盆地有机质演化剖面图

自然演化剖面法由于采用的是实际的地质样品,所分析的有机地球化学数据基本代表了实际的地质情况。又由于固体有机质和中高分子量(C_{14})的烃类在分离过程中不易损失,所以

更适合于干酪根和中高分子量烃类的研究。而气态烃和轻烃(C_{14})在抽提和分离过程中很容易丢失,所以该法不利于低分子烃类的研究。就适用范围来说,自然演化剖面法适合于持续沉降的纵向上生油岩沉积相变化不大或相对稳定的地区,这样才能保证原始有机质性质基本一致,在剖面上也才能较真实地反映某类有机质随埋深或温度增加的变化情况。自然演化剖面法研究的是生油岩中的残余有机质,所以它主要研究的是生油岩残余有机质的演化特征,而不是整个原始有机质演化的全貌。自然演化剖面所得的可溶有机质转化率随深度或温度、镜质组反射率的变化一般都有一“大肚子”出现,这正反映的是生油岩残余有机质随热演化的变化情况。我国中新生界生油岩中的有机质多处于成熟阶段前后,纵向分布深度大,适合自然演化剖面法的研究。但古生界及中上元古界生油岩有机质成熟度普遍较高,而且多数地层遭受了较大厚度的剥蚀,有的地区仅残留少量的这些古老地层,往往不利于该方法的应用,或只能研究有机质演化的某一阶段。

二、热模拟实验法

由于自然演化剖面法不能很好地反映油气演化过程的全貌,人们即把研究煤化作用的实验模拟应用到油气生成的研究过程中来,为研究有机质演化和油气生成提供了另一种有效的方法。到目前为止,人们已在生油岩和有机质(干酪根、藻类、水生动物、油、沥青、沥青质、现代孢粉等)热演化方面进行了大量的热模拟实验研究。研究内容包括不同条件下油气生成过程的模拟、干酪根热演化特征、气态产物组成及演化特征、液态产物组成及演化特征、油气产率与成熟度的关系、干酪根及生油岩的生烃潜力、矿物对有机质演化的催化作用及对可溶有机质的吸附性、生标物的演化特征和不同类型干酪根的油气形成模式等,涉及了油气生成的各个方面。

概括起来,热模拟实验可分为3大类。

1. 体积流热解方法

就是将生油岩或有机质放于惰性气体流中加热,使反应产物及时脱离生成环境的方法。早期普遍使用的热失重分析即属此类。该法最早用于研究煤的热重变化。Van Gaertner 和 Schmitt(1961)在氧气流中研究过波西尼亚油页岩。法国石油研究院于1969年开始系统研究了几百个干酪根样品,并建立了一套标准的操作方法。在气流的吹动下,随着温度不断增加,反应物的失重率不断加大,失重率急剧变化的阶段或温度对应于大量的油气生成阶段。由于该法计量的是产物的总量,所以它反映的是油气生成的总特征,其产物的具体组成如何却不清楚。图1—5为某一样品的热失重和失重率曲线图。不同成熟度的样品的最大热失重有很大差别,但都基本在350~450℃之间处于大量降解阶段,也即相当于油气形成的主要阶段。由于该法不能反映产物的细节情况,所以现在纯粹的热失重分析在干酪根的研究中已很少使用。目前广泛使用的评价生油岩和有机质生烃潜力的热解法(Rock-Eval)亦属此类,它是目前研究有机质热降解化学动力学参数的较为普遍和流行的方法。图1—6为一样品的典型热解生烃转化率—温度关系图。

2. 热解气相色谱(质谱)方法

这种方法也是将生油岩或干酪根放于惰性气体流中加热,所不同的是惰性气体将把生成的产物送到气相色谱(质谱)仪进行成分的鉴定(图1—7)。该方法适于研究产物的组成、有机质的类型和成熟度,但无法确定生成产物的绝对数量。图1—8为一样品典型热解气相色谱图。根据热解产物中正构烷烃、烯烃、芳烃及杂原子化合物等的相对组成即可对生油气母质类型和成熟度进行研究。热解反应物可以是生油岩,也可以是沥青或原油甚至其中的不同组分。